

TSUK0008

DELPHION

Select CR

Stop Tracking

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Log Out Work Files Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

Help



The Delphion Integrated View

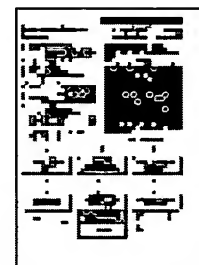
Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)☐ [Email this to a friend](#)

Title: JP2000256537A2: EPOXY RESIN COMPOSITION, ITS PRODUCTION, AND METALLIC FOIL WITH RESIN, AND MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD USING THE METALLIC FOIL

Country: JP Japan

Kind: A2 Document Laid open to Public inspectionⁱ (See also: [JP03320670B2](#))

Inventor: NAKAMURA YOSHIHIKO;
TAMIYA HIROKI;
ASANO TAKUYA;
OGASAWARA KENJI;
KOMORI KIYOTAKA;
YOSHIOKA SHINGO;
HATSUTA YUKIHIRO;
ITO KATSUHIKO;


[View Image](#)

1 page

Assignee: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 2000-09-19 / 1999-03-10

Application Number: JP1999000064024

IPC Code: [C08L 63/00](#); [B32B 27/38](#); [C08G 59/62](#); [C08L 21/00](#); [H05K 1/03](#);

Priority Number: 1999-03-10 JP1999000064024

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition being a flame-retardant composition producing no harmful matter when burned, and capable of providing multilayer printed wiring boards excellent in heat resistance, etc., by including a specific compound, a specific epoxy resin and a specific crosslinked rubber.

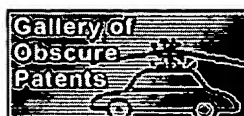
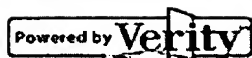
SOLUTION: This composition is obtained by including (A) a phosphorus- containing compound of formula I (R is an organic group having 2 or more phenolic hydroxyl groups), (B) an epoxy resin having in the molecule ≤ 1.8 epoxy groups on average, pref. 1.8-2.5 epoxy groups (e.g. bisphenol A type epoxy resin), (C) a crosslinked rubber with a particle diameter of $\leq 1.0 \mu\text{m}$ pref. $0.5-0.02 \mu\text{m}$ (e.g. butadiene-acrylonitrile copolymer rubber). The group of formula II or formula III is desirable as the R of the compound of formula I. The amount of the component C to be added is desirable to be 0.2-15 phr, or more desirable to be 3-10 phr on a resin solid basis.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

INPADOC None **Get Now:** [Family Legal Status Report](#)

Legal Status: [Show 2 known family members](#)

Other Abstract Info: CHEMABS 133(17)239127Y CHEMABS 133(17)239127Y DERABS C2001-052924 DERABS C2001-052924


[Nominate this](#)

[for the Gallery...](#)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-256537
(P2000-256537A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/38		B 3 2 B 27/38	4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-64024

(22) 出願日 平成11年3月10日 (1999.3.10)

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 中村 善彦

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内

(72) 発明者 田宮 裕記

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、その製造方法、および樹脂付き金属箔、ならびにそれを用いた多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 燃焼時に有害な物質を生成しない難燃性組成物であり、また樹脂付き金属箔に使用、製造した際には、絶縁用樹脂層が割れたり、剥がれたりし難く、かつ、耐熱性が優れた多層プリント配線板が得られる樹脂を提供する。

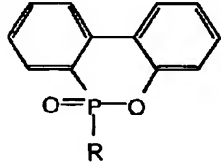
【解決手段】 フェノール性水酸基を有する特定のリン含有化合物 (A)、分子内に平均1.8個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、及び、粒子径が1.0 μm以下の架橋ゴムを必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 下記化学式Aで示されるリン含有化合物(A)、

【化1】



・・・化学式 A

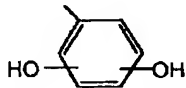
(ただし、Rはフェノール性水酸基を2個以上有する有機基である。)

B) 分子内に平均1.8個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、及び

C) 粒子径が1.0 μm以下の架橋ゴムを必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記化学式AのRが下記化学式Bで表される基である、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

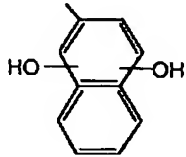
【化2】



・・・化学式 B

【請求項3】 前記化学式AのRが下記化学式Cで表される基である、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

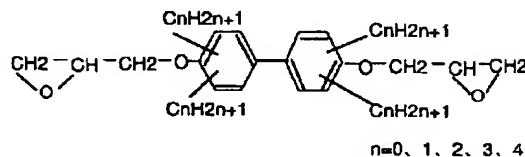
【化3】



・・・化学式 C

30

*



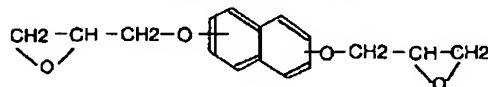
n=0、1、2、3、4

・・・化学式 D

【請求項10】 前記分子内に平均して1.8～2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂として、下記化学式Eで表されるナフタレン型エポキシ樹脂を用いる、請求項40

※請求項6記載のエポキシ樹脂組成物。

【化5】



・・・化学式 E

【請求項11】 前記エポキシ樹脂として、分子内に平均して2.5～3.9個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を用いる、請求項1～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項12】 前記エポキシ樹脂として、下記の化学式Fで代表される構造を有するエポキシ樹脂を用いる、請求項1～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【化6】

2

*【請求項4】 前記粒子径が1.0 μm以下の架橋ゴムとしてブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴムを用いる、請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 前記粒子径が1.0 μm以下の架橋ゴムの添加重量が、樹脂固形分に対して0.2phr以上、15phr以下である、請求項1～4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

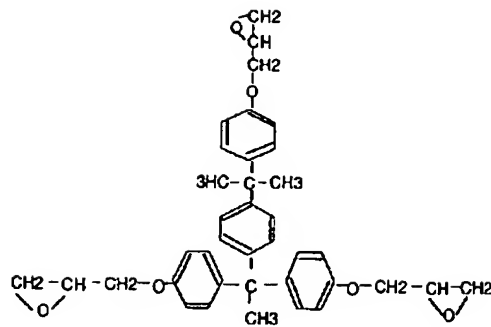
【請求項6】 前記エポキシ樹脂として、分子内に平均して1.8～2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を用いる、請求項1～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 前記分子内に平均して1.8～2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いる、請求項6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 前記分子内に平均して1.8～2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂として、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いる、請求項6記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】 前記分子内に平均して1.8～2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂として、下記化学式Dで表されるビフェニル型エポキシ樹脂を用いる、請求項6記載のエポキシ樹脂組成物。

【化4】



・・・化学式 F

【請求項 13】 前記エポキシ樹脂として、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を用いる、請求項 1～5 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 14】 エポキシ樹脂の硬化剤としてジシアンジアミドを用いる、請求項 1～13 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 15】 ポリビニルアセタール樹脂を必須成分として含む、請求項 1～14 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 16】 リン成分含有量が樹脂固形分全体の 0.8～5.0 重量％である、請求項 1～15 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 17】 エポキシ樹脂組成物内に蛍光を発する組成物または樹脂を含有する、請求項 1～16 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 18】 請求項 1～17 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物の製造方法であって、全部又は一部のエポキシ樹脂とリン含有化合物 (A) とを予め反応させた後に、他の成分を配合する、請求項 1～17 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物の製造方法。

【請求項 19】 請求項 1～17 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、又は請求項 18 の製造方法で製造されたエポキシ樹脂組成物を金属箔上に塗布、乾燥半硬化して得られる樹脂付き金属箔。

【請求項 20】 前記金属箔として銅箔を用いた、請求項 19 記載の樹脂付き金属箔。

【請求項 21】 回路パターン形成済みの内層用基板に、請求項 19 または 20 記載の樹脂付き金属箔を積層成形してなる多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多層プリント配線板および多層プリント配線板の製造に用いられるエポキシ樹脂、その製造方法、さらにそれを用いた樹脂付き金属箔に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在難燃性エポキシ樹脂は、その自己消化性、良好な機械的、電気的特性を有しており様々な電気絶縁材料に使用されている。これら従来の難燃性エポ

キシ樹脂は、樹脂に難燃性を付与するために臭素を主とするハロゲン系化合物を含有しており、これらを含有することにより成形組成物が自己消化性を有するが、これらの組成物が火災等で燃焼した際に、不利な条件下ではポリ臭素化されたジベンゾダイオキシンおよびフラン等の人体に悪影響を及ぼす化合物が形成される。さらに、臭素含有化合物は、その成形組成物を加熱した際に臭素が分解しやすく、長期耐熱性が悪い。そのため臭素を主とするハロゲン系化合物を添加しないで、要求される難燃性を達成することの出来るエポキシ樹脂組成物に対して要求があった。

【0003】 一方、多層プリント配線板の製造方法として、導電用金属箔にエポキシ樹脂組成物等の絶縁用樹脂を塗布し乾燥半硬化して絶縁層を形成して成る樹脂付き金属箔を、回路パターンが形成された内層用基板に積層成形して多層プリント配線板を製造する方法が知られている。しかし、この半硬化した絶縁用樹脂層は一般に脆く、取り扱い等において樹脂層に大きな力が加わると樹脂層が割れ、その樹脂層の割れた粉が金属箔から剥がれる場合があった。そして樹脂層が割れたり、剥がれた樹脂付き金属箔を用いて製造した多層プリント配線板は、割れたり、剥がれた部分の絶縁部に空洞が生じ、内層回路と外層回路の間の絶縁性が低下する場合があった。また、樹脂層が剥がれた樹脂付き金属箔を使用した場合、樹脂層の破断された粉が積層時に浮遊して、金属箔の絶縁用樹脂層を形成していない側の面に付着し、得られる積層板の導電用金属箔上に微細な樹脂硬化物が形成される場合があった。そして、多層プリント配線板を製造するために、この樹脂硬化物が形成された積層板表面の外層の導電用金属箔をエッチングして導体回路を形成した場合、樹脂硬化物が形成された部分がエッチングされずに残って、導体回路間にショート不良が発生する場合があり、多層プリント配線板の歩留まりが低いという問題もあった。

【0004】 そのため、フェノキシ樹脂や非架橋のゴムを可塑性付与成分として樹脂組成物中に適量配合することにより、樹脂組成物を柔構造とし、絶縁用樹脂層が割れたり、剥がれたりし難くすることが検討されている。しかし、このような可塑性付与成分を絶縁用樹脂組

成物に配合した樹脂付き金属箔では、得られる樹脂硬化物のガラス転移温度が低く、それらを積層成形して製造した多層プリント配線板の耐熱性が低いという問題があった。

【0005】そのため、絶縁用樹脂層が割れたり、剥がれたりし難く、かつ、耐熱性が優れた多層プリント配線板が得られる樹脂付き金属箔が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、燃焼時に有害な物質を生成しない難燃性組成物であり、また樹脂付き金属箔に使用、製造した際には、絶縁用樹脂層が割れたり、剥がれたりし難く、かつ、耐熱性が優れた多層プリント配線板が得られる樹脂を提供することにある。

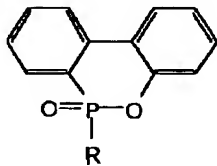
【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、

A) 下記化学式Aで示されるリン含有化合物(A)、

【0008】

【化7】



・・・化学式 A

【0009】(ただし、Rはフェノール性水酸基を2個以上有する有機基である。)

B) 分子内に平均1.8個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、及び

C) 粒子径が1.0 μm以下の架橋ゴムを必須成分として含有する。

【0010】

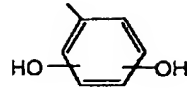
【発明の実施の形態】本発明のエポキシ樹脂組成物は、フェノール性水酸基を有する特定のリン含有化合物

(A)と、エポキシ樹脂と、粒子径が1.0 μm以下の架橋ゴムとを必須成分として含有するので、これから得られる成形品は、難燃性を有し、かつ該リン含有化合物による可塑性と、架橋ゴムによる可塑性により、半硬化(Bステージ)樹脂や、硬化物において良好な柔軟性を有し、更に耐熱性、電気特性、耐水性等の特性も非常に良好である。

【0011】リン含有化合物(A)を表わす化学式AのRが、化学式B、Cに表される基である場合、難燃性ととも硬化物において特に耐熱性、電気特性、耐水性等の特性がさらに良好である。

【0012】

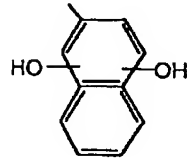
【化8】



・・・化学式 B

【0013】

【化9】



・・・化学式 C

【0014】架橋ゴムとは、従来のブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴム等の表面に例えば、カルボキシル基、グリシジル基等の官能基が分布した状態のものを2次架橋させ、必要に応じてその後に粉碎したものである。本発明において架橋ゴムとしては、特に限定するものではないが、SBR、BR、ブチルゴム、等の化学的組成を有するものが使用される。特にブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴムを用いた場合、Bステージ樹脂や、硬化物において適正な可塑性が得られると共に、成形後のガラス転移点温度(Tg)の低下が無く、樹脂への分散性等も良好である。

【0015】ゴム成分として粒子径が1.0 μmより大きい架橋ゴムを用いた場合は、分散性が悪く、均一な可塑性が得られない。従って、粒子径はより微細な方が望ましく、0.5 μm以下であれば更に望ましい。ただし、可塑性付与を効果的に得るためには0.02 μm以上である方が望ましい。また、ゴム成分として非架橋ゴムを用いた場合は、成形後のガラス転移点温度(Tg)の低下が激しく、また、加熱時の強度低下も激しい。

【0016】粒子径が1.0 μm以下の架橋ゴムの添加重量が、樹脂固形分に対して0.2phr以上、15phr以下である場合、適正な可塑性が得られると共に、成形後のガラス転移点温度(Tg)の低下が少ない。15phrよりも多い場合、樹脂硬化物の強度が低下し、0.2phr未満である場合、可塑化効果が小さい。より好ましくは3 phr以上、10 phr以下である。

【0017】エポキシ樹脂としては、分子内に平均1.8個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が用いられるが、中でも、分子内に平均して1.8~2.5個(約2個)のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(2官能のエポキシ樹脂)を用いた場合、樹脂の可塑化効果も大きい。この分子内に平均して1.8~2.5個(約2個)のエポキシ基を有するエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた場合、接着力等の良好な硬化物となり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いた場合、難燃性が得られ易くなり、化学式Dで表されるビスフェニル型エポキシ樹脂を用いた場合、吸水率が低く、高Tgの硬化物となる。また、化学式Eで表されるナフタレン型エポキシ樹脂を用いることにより、Tgが高

い硬化物が得られる。

【0018】エポキシ樹脂として分子内に平均して2.5～3.9個(約3個)のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(3官能のエポキシ樹脂)を用いた場合には、Tgがさらに高い硬化物が得られる。エポキシ樹脂として、化学式Fで代表される構造を有するエポキシ樹脂を用いると低吸収、高Tgの特徴を持つ硬化物が得られる。

【0019】また、エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用いた場合には、高いTgであり、かつ難燃性が得られ易い硬化物となる。これらのエポキシ樹脂の硬化剤としてジシアンジアミドを用いることにより接着性、耐熱性、電気絶縁性、Tg等、性能バランスの良好な硬化物となる。本発明のエポキシ樹脂組成物にポリビニルアセタール樹脂を添加して用いると、更にBステージ樹脂や硬化物に可塑性が付与でき、樹脂付き金属箔に使用した場合でも樹脂層が割れたり、樹脂の粉が落ち難くなる。

【0020】これらのエポキシ樹脂組成物のリン成分含有量が、樹脂固形分全体の0.8～5.0重量%である場合、良好な難燃性が得られる。最適なリン成分含有量は、使用するエポキシ樹脂により異なるが、リン成分含有量が、樹脂固形分全体の0.8重量%未満の場合、安定した難燃性が得られ難く、5.0重量%を越える場合は、硬化物の特性が悪化したり、架橋ゴム成分の分散性が悪化する。より好ましくは1.2～2.5重量%である。ここでリン成分含有量とは、リン原子の含有量に換算した値であり、例えば、分子量324の物質にリン原子が1個あり、この物質を50wt%含む配合であれば、4.78wt%のリン成分含有量になる(リン原子の原子量が約31であるから、 $31/324 \times 0.5 = 0.0478$)。

【0021】本発明のエポキシ樹脂組成物中に、紫外線等で蛍光を発する化学物質、または樹脂を含有することにより、樹脂組成物を用いて製造した多層プリント配線板の回路形成後の検査の際に、銅箔パターンをシルエット状に浮き立たせ、これによりパターン形状を認識し、外観検査が行いやすくなる。本発明の樹脂組成物を製造する際、全部又は一部のエポキシ樹脂とフェノール性水酸基を有するリン含有化合物(A)とを、予め3級アミン又はトリフェニルホスフィン等の促進剤を用いて、加熱、反応させ(予備反応)、その後、他の成分、すなわち架橋ゴムや残りのエポキシ樹脂等を配合することにより、硬化物の耐熱、耐水特性が大幅に向上する上、Bステージ化樹脂の保存安定性が良くなる。すなわち、長期保存時の樹脂の粘度上昇が抑えられるため、樹脂付き金属箔等の状態で長期保管しても成形性等の悪化が無い。

【0022】この予備反応は、エポキシ樹脂のエポキシ基1.0に対してリン含有化合物(A)のフェノール性水酸基0.3～1.0、より好ましくは0.4～0.8のモル比率で行うのが、保存安定性、良好な硬化物を得るためには

望ましいが、この限りではない。また、この予備反応に用いるエポキシ樹脂は、2官能又は3官能のエポキシ樹脂が望ましく、これらの官能基数の少ないエポキシ樹脂を予備反応に用いた場合、特に安定した生成物が得られる。

【0023】これらのエポキシ樹脂組成物を得る際、溶媒を用いても良いし、また無溶媒で行っても良い。これらのエポキシ樹脂組成物を得る際、硬化促進剤、その他特性付与剤を必要に応じて添加しても良い。このようにして得られたエポキシ樹脂組成物を、コンマコータ、転写コーター、カーテンコータ、ダイコータ等を使用して銅箔、アルミ箔等の金属箔に塗布し、連続、又は非連続的に加熱乾燥してBステージ化し、絶縁層を形成して樹脂付き金属箔を得る。

【0024】この際の金属箔厚、絶縁層樹脂厚は任意であるが、金属箔としては8μm～80μm、絶縁層樹脂厚としては20μm～200μmが一般的である。上記樹脂付き金属箔を、回路パターン形成済みの内層用基板の両面又は片面に、樹脂面を対向させて積層し、加熱成形して、さらに外層の回路形成を施して多層プリント配線板が得られる。

【0025】

【実施例】以下の実施例及び比較例では、下記に示す原料を使用した。

・エポキシ樹脂1：エポキシ当量190のビスフェノールA型2官能エポキシ樹脂；油化シェルエポキシ(株)製 商品名エビコート828

・エポキシ樹脂2：エポキシ当量172のビスフェノールF型2官能エポキシ樹脂；大日本インキ工業(株)製 商品名EPICLON-830

・エポキシ樹脂3：エポキシ当量195のビスフェニル型2官能エポキシ樹脂；油化シェルエポキシ(株)製 商品名YX4000H

・エポキシ樹脂4：エポキシ当量150のナフタレン型2官能エポキシ樹脂；大日本インキ工業(株)製 商品名EPICLON-HP4032

・エポキシ樹脂5：エポキシ当量210の3官能型エポキシ樹脂；三井化学(株)製 商品名VG3101(化学式Fの構造を有する化合物)

・エポキシ樹脂6：エポキシ当量190のフェノールノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ工業(株)製 商品名EPICLON-770

・エポキシ樹脂7：エポキシ当量220の蛍光を発する4官能エポキシ樹脂；米国シェル(株)製 商品名Epon1031

・エポキシ樹脂8：エポキシ当量400の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(臭素化率は約48wt%)；東都化成(株)製 商品名YDB400

・エポキシ樹脂9：エポキシ当量220のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；東都化成(株)製 商品名Y

DCN704

・硬化剤1：試薬ジシアンジアミド

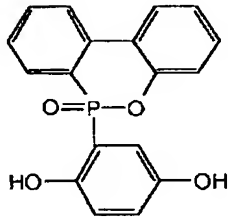
分子量84，理論活性水素当量=21g/e q

・硬化剤2：水酸基当量105g/e q，融点約80℃
 のフェノールノボラック樹脂；群栄化学（株）製 商品名PSM6200

・リン含有化合物1：化学式Aにおいて、Rが化学式Bである下記の化合物

【0026】

【化10】



【0027】リン含有量=約9.6wt%

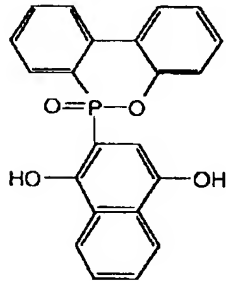
三光（株）製 商品名HCA-HQ（水酸基当量約162g/e q）

・リン含有化合物2：化学式Aにおいて、Rが化学式Cである下記の化合物

リン含有量=約8.2wt%

【0028】

【化11】



【0029】三光（株）製 商品名HCA-NQ（水酸基当量約188g/e q）

・リン含有化合物3：フェノール性水酸基を有しないリン含有化合物；旭電化工業（株）製 商品名アデカスタブPFR，リン含有量=約9.8wt%

・微粒子架橋ゴム：ブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴムの架橋ゴムであり（表面に分布するカルボキシル基を2次架橋させたもの）、粒子径0.5μm以下のゴム；日本合成ゴム社製 商品名XER-91

・非架橋ゴム：日本合成ゴム社製 商品名N220SH（上記微粒子架橋ゴムの非架橋ゴム品に相当する）

・ポリビニルアセタール樹脂：電気化学工業社製 商品名6000AS

・溶媒1：試薬 メチルエチルケトン（MEK）

・溶媒2：試薬 メトキシプロパノール（MP）

・溶媒3：試薬 ジメチルホルムアミド（DMF）

・予備反応エポキシ樹脂1：エポキシ樹脂1（70重量部）とリン含有化合物1（30重量部）を無溶剤で130℃でフラスコ内で加熱攪拌し、その後、促進剤としての試薬のトリフェニルフォスフィン（0.2重量部）を添加、約3時間加熱攪拌を継続することにより、エポキシ当量約540g/e q、150℃溶融粘度約40poiseのリン含有量約2.9wt%のエポキシ樹脂を得た。

【0030】・予備反応エポキシ樹脂2：エポキシ樹脂2（70重量部）とリン含有化合物1（30重量部）を無溶剤で130℃でフラスコ内で加熱攪拌し、その後、促進剤としての試薬のトリフェニルフォスフィン（0.2重量部）を添加、約4時間加熱攪拌を継続することにより、エポキシ当量約580g/e q、150℃溶融粘度約100poiseのリン含有量約2.5wt%のエポキシ樹脂を得た。

【0031】以下の実施例及び比較例は、下記に示す方法で、成形、評価などを行なった。

<エポキシ樹脂組成物の製造>

A法：予めメチルエチルケトン溶液に約20wt%で均一に分散した微粒子架橋ゴムと、リン含有化合物、エポキシ樹脂、その他添加剤を、所定の溶媒に投入し、特殊機加工工業社製「ホモキサー」で、約1000rpmにて約90分混合した。その後、硬化促進剤（試薬2-エチル-4-メチルイミダゾール）を配合し、再度約15分攪拌し、その後脱気して、25℃で約500~1000poiseの樹脂ワニスを得た。

B法：先述の予備反応エポキシ樹脂を製造し、その後、その予備反応エポキシ樹脂、予めメチルエチルケトン溶液に約20wt%で均一に分散した微粒子架橋ゴムと、リン含有化合物、必要に応じてその他のエポキシ樹脂、その他添加剤を、所定の溶媒に投入し、特殊機加工工業社製「ホモキサー」で、約1000rpmにて約90分混合した。その後、硬化促進剤（試薬2-エチル-4-メチルイミダゾール）を配合し、再度約15分攪拌し、その後脱気して、25℃で約500~1000poiseの樹脂ワニスを得た。

<樹脂付き銅箔の製造>銅箔としては、厚さ0.018mmの銅箔（古河サーキットフォイル（株）製 商品名GT）を用いた。

【0032】また、樹脂の塗工、浸透方法は以下の工法で行なった。銅箔の粗化面に、各種のエポキシ樹脂組成物を室温にてコンマコーターで塗工し、その後非接触タイプの加熱ユニットにより約130~170℃で加熱することにより溶媒を乾燥、樹脂を成形に適するレベルまでBステージ化させ、樹脂層厚75~85μmの樹脂付き銅箔を得た。

<評価項目>

1. 耐黒化処理接着力

上記の様に製造した樹脂付き銅箔を、厚さ0.2mmで、表面の銅箔を後述する内層処理（黒化処理）を施

した内層コア両面板（松下電工製CR1766，銅箔厚35 μ m）を内層板として、この内層板の上下に上記の樹脂付き銅箔を1枚ずつ重ねて、170℃90分加熱しながら、約30kgf/cm²で加圧して成形した。

【0033】上記の成形板の、内層の黒化処理板との接着力を90度ピール試験方法により25℃で評価した。

（JIS C6481）

〔内層コア両面板の銅箔処理（黒化処理）〕

処理液：亜塩素酸ナトリウム50g/L，水酸化ナトリウム10g/L，リン酸三ナトリウム10g/Lの水溶液

上記の水溶液で両面の銅箔を、95℃60秒酸化処理したものを黒化処理板として内層板に用いた。

2. 難燃性評価

上記の様に製造した樹脂付き銅箔を、厚さ0.2mmで、表面の銅箔を全面除去した難燃性の内層コア両面板（松下電工製CR1766）を内層板として、この内層板の上下に上記の樹脂付き銅箔を1枚ずつ重ねて、170℃90分加熱しながら、約30kgf/cm²で加圧して成形した。この成形板の表面の銅箔を除去し、長さ125mm、幅13mmに切断し、Under Writers Laboratoriesの「Test for Flammability of Plastic Materials-UL94」に従って燃焼挙動のテストを実施した。また、消炎性の差異を把握するため、消炎までの平均時間を把握した。

3. 吸水率の評価

上記の様に製造した樹脂付き銅箔を、樹脂面側を張り合わせ、上記と同様に成形し、その後、銅箔を除去し、樹脂厚約160 μ mの硬化物を得た。この硬化物を長さ500mm、幅400mmに切断し100℃にて2時間煮沸し、吸水量を測定した。

【0034】吸水率 = (吸水後の重量 - 吸水前の重量) / 吸水前の重量 × 100

4. ガラス転移温度 (T_g)

上記の吸水率評価用サンプルを、長さ30mm、幅5mmに切断し、粘弾性スペクトロメータ装置によりtan δ を測定し、そのピーク温度をT_gとした。

5. 耐熱性

上記の様に製造した樹脂付き銅箔を、厚さ0.2mmで、表面の銅箔を上記の内層処理（黒化処理）を施した内層コア両面板（松下電工製CR1766，銅箔厚35 μ m）を内層板として、この内層板の上下に上記の樹脂付き銅箔を1枚ずつ重ねて、170℃90分加熱しながら、約30kgf/cm²で加圧して成形した。

【0035】このサンプルを50mm×50mmに切断し、4枚のサンプルを準備し、オープンにて60分加熱し、多層板のフクレ等の外観異常を評価し、4枚とも良品となった温度を把握した。

6. 樹脂付き銅箔の樹脂保存安定性

上記の様に製造した樹脂付き銅箔を40℃の乾燥機内に放置し、その樹脂のみを削り落とし、130℃の熔融粘度が、初期値に対して50%増加する時間を評価した。

7. 樹脂付き銅箔の樹脂割れ角度

上記の様に製造した樹脂付き銅箔を幅100mmに切断し、図1のように銅箔を谷折りになるように曲げ、樹脂の割れ（クラック）が生じる最低角度を評価した。

8. 多層板微細回路の検査容易性

上記の様に製造した樹脂付き銅箔を、回路パターン形成済みの内層用基板上に、樹脂面を対向させて積層し、加熱成形して、さらに外層の銅箔の回路形成を施して多層プリント配線板を製造した。その回路のパターン形状検査を実施し、その容易性を比較し、○、×で評価した。

9. ハロゲン含有率

蛍光X線分析装置により、Cl、Br等の主なハロゲンの含有量を測定した。

実施例1～16、比較例1～6

先述の樹脂付き銅箔の製造方法により製造した各種樹脂の樹脂付き銅箔について、先述の方法により評価した結果を表1～3に示す。各成分の配合重量部を（）内に、エポキシ当量を＜＞内に、リン含有化合物のフェノール性水酸基当量を＜＞内に、それぞれ示した。

【0036】

【表1】

エポキシ樹脂	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
	エポキシ樹脂1 (47) <0.25> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂2 (47) <0.27> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂3 (47) <0.24> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂4 (47) <0.31> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂5 (47) <0.22> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂6 (47) <0.25> エポキシ樹脂7 (7) <0.023>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25> エポキシ樹脂2 (47) <0.27> エポキシ樹脂3 (47) <0.24> エポキシ樹脂4 (47) <0.31> エポキシ樹脂5 (47) <0.22> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25> エポキシ樹脂2 (47) <0.27> エポキシ樹脂3 (47) <0.24> エポキシ樹脂4 (47) <0.31> エポキシ樹脂5 (47) <0.22> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25> エポキシ樹脂2 (47) <0.27> エポキシ樹脂3 (47) <0.24> エポキシ樹脂4 (47) <0.31> エポキシ樹脂5 (47) <0.22> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25> エポキシ樹脂2 (47) <0.27> エポキシ樹脂3 (47) <0.24> エポキシ樹脂4 (47) <0.31> エポキシ樹脂5 (47) <0.22> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25> エポキシ樹脂2 (47) <0.27> エポキシ樹脂3 (47) <0.24> エポキシ樹脂4 (47) <0.31> エポキシ樹脂5 (47) <0.22> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25> エポキシ樹脂2 (47) <0.27> エポキシ樹脂3 (47) <0.24> エポキシ樹脂4 (47) <0.31> エポキシ樹脂5 (47) <0.22> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>
合計エポキシ当量	0.53	0.55	0.52	0.59	0.50	0.52	0.59	0.50	0.50	0.52	0.52	0.52
リン含有化合物	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)	リン含有化合物1 (20) <0.12> (7)
微細架橋ゴム	1 (4.3)	1 (4.5)	1 (4.2)	1 (4.9)	1 (4.2)	1 (4.2)	1 (4.9)	1 (4.0)	1 (4.0)	1 (4.2)	1 (4.2)	1 (4.2)
硬化剤	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)	溶媒1 (50) 溶媒2 (50) 溶媒3 (50)
硬化促進剤	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル イミダゾール試薬 (0.10)
その他添加剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
樹脂ワニス製造法	A法	A法	A法	A法	A法	A法	A法	A法	A法	A法	A法	A法
対固形分中リン含有量	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0
耐熱性	(2.5秒)	(1.5秒)	(2.5秒)	(2.0秒)	(2.5秒)	(2.5秒)	(2.0秒)	(3.5秒)	(3.5秒)	(2.5秒)	(2.5秒)	(2.5秒)
対黒化処理	1.2	1.0	1.2	1.0	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2
接着力 (kgf/cm)	2.5	2.8	1.7	1.8	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8	2.5	2.5	2.5
成水力 (wt%)	160	150	170	180	170	170	180	190	190	165	165	165
Tg (°C)	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
耐熱性 (°C)	5日	5日	5日	4日	5日	5日	4日	5日	5日	5日	5日	5日
樹脂保存安定性	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
樹脂割れ角度 (度)	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下
ndf含有率 (wt%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
回路パターン検査容易性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0038】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂1 (47) <0.25> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂4 (47) <0.31> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25> エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂6 (53) <0.28> (予備反応物)	エポキシ樹脂6 (53) <0.28> (予備反応物)	エポキシ樹脂6 (53) <0.28> (予備反応物)
合計エポキシ当量	0.53	0.59	0.53	0.40	0.40	0.40
リン含有化合物	リン含有化合物2 (24) <0.13>	リン含有化合物1 (21) <0.13>	リン含有化合物1 (60) <0.37>	予備反応物1 (67)	予備反応物2 (67)	予備反応物1 (67)
微細架橋ゴム	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	(13)
硬化剤	1 (4.3)	1 (4.2)	1 (1.6)	1 (4.2)	1 (4.2)	1 (4.2)
溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)
溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)
溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)
硬化促進剤	2-エポキシ-4-フェル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェル イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-フェル イミダゾール試薬 (0.10)
その他添加剤	-	エポキシ樹脂 樹脂 (7)	-	-	-	-
樹脂ワニス製造法	A法	A法	A法	B法	B法	B法
対固形分中リン含有量	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	3.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0	1.5wt% V-0
耐熱性	(2.5秒)	(2.5秒)	(0.5秒)	(2.5秒)	(3.0秒)	(2.5秒)
(平均消炭時間)	1.0	1.0	0.9	1.3	1.5	1.3
対黒化処理						
接着力 (kgf/cm)						
吸水力 (wt%)	2.0	3.0	4.0	1.9	1.5	1.9
Tg (°C)	165	160	110	160	180	160
耐熱性 (°C)	240	240	240	245	245	245
樹脂保存安定性	5日	5日	5日	12日	14日	12日
樹脂割れ角度 (度)	35	45	35	38	42	45
樹脂含有率 (wt%)	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下
回路パターン検査容易性	x	x	x	x	x	x

【表3】

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂6 (53) <0.28> (予備反応物) <0.12>	エポキシ樹脂6 (35) <0.18> (予備反応物) <0.16>	エポキシ樹脂6 (35) <0.18> (予備反応物) (45) <0.24> (予備反応物) <0.07>	エポキシ樹脂6 (53) <0.28> (予備反応物) <0.12>	エポキシ樹脂9 (53) <0.24> (予備反応物) <0.12>	エポキシ樹脂6 (35) <0.18> (予備反応物) <0.16>
合計エポキシ当量	0.40	0.34	0.49	0.40	0.36	0.34
リン含有化合物	予備反応物1 (67)	予備反応物1 (85)	予備反応物1 (40)	予備反応物1 (67)	予備反応物1 (67)	予備反応物1 (85)
微細架橋ゴム	(2)	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)
硬化剤	1 (4.2)	1 (3.6)	1 (5.1)	1 (4.2)	1 (3.8)	2 (35.0)
溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)
溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)
溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)
硬化促進剤	2-エポキシ-4-エポキシ イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-エポキシ イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-エポキシ イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-エポキシ イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-エポキシ イミダゾール試薬 (0.10)	2-エポキシ-4-エポキシ イミダゾール試薬 (0.10)
その他添加剤	-	-	-	シリコーンオイル 樹脂 (7)	-	-
樹脂ワニス製造法	B法	B法	B法	B法	B法	B法
対固形分中リン含有量	1.5wt%	1.9wt%	0.9wt%	1.5wt%	1.5wt%	1.6wt%
黄褐色性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
(平均消炭時間)	(2.5秒)	(0.8秒)	(4.5秒)	(2.0秒)	(4.0秒)	(1.5秒)
対黒化処理	1.3	1.2	1.2	1.3	1.3	0.5
接着力 (kgf/cm)						
吸水力 (wt%)	1.6	2.0	2.0	2.5	1.9	1.9
T _g (°C)	163	158	162	160	155	160
耐熱性 (°C)	245	245	240	245	245	245
樹脂保存安定性	13日	13日	12日	12日	12日	7日
樹脂割れ角度(度)	30	40	35	50	40	38
ADP含有率 (wt%)	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下
回路パターン検査容易性	X	X	X	X	X	X

[0039]

[表4]

エポキシ樹脂	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
エポキシ樹脂8 (50) <0.13>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25>	エポキシ樹脂1 (47) <0.25>
エポキシ樹脂6 (50) <0.26>	エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂6 (53) <0.28>	エポキシ樹脂6 (53) <0.28>
合計エポキシ当量	0.39	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
リン含有化合物	-	-	-	リン含有化合物3 (26)	リン含有化合物1 (20) <0.12>	リン含有化合物1 (20) <0.12>
微細架橋ゴム	(7)	(7)	(0)	(7)	(0)	非架橋ゴム (7)
硬化剤	1 (4.0)	1 (5.5)	1 (5.5)	1 (5.5)	1 (4.3)	1 (4.3)
溶媒1 (50)	溶媒1 (40)	溶媒1 (40)	溶媒1 (40)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)	溶媒1 (50)
溶媒2 (50)	溶媒2 (40)	溶媒2 (40)	溶媒2 (40)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)	溶媒2 (50)
溶媒3 (50)	溶媒3 (40)	溶媒3 (40)	溶媒3 (40)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)	溶媒3 (50)
硬化促進剤	2-エポキシ-4-フェニル 4-メチル-6-tert-ブチル 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル 4-メチル-6-tert-ブチル (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル 4-メチル-6-tert-ブチル (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル 4-メチル-6-tert-ブチル (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル 4-メチル-6-tert-ブチル (0.10)	2-エポキシ-4-フェニル 4-メチル-6-tert-ブチル (0.10)
その他添加剤	-	-	-	-	-	-
樹脂ウレタン製造法	-	-	-	A法	A法	A法
対固形分中リン含有量	0.0wt%	0.0wt%	0.0wt%	2.0wt%	1.5wt%	1.5wt%
繊維性	V-0	H-B (燃焼)	H-B (燃焼)	V-1 (9.0秒)	V-0 (2.5秒)	V-0 (2.5秒)
(平均消炭時間)	(3.0秒)	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2
対黒化処理	1.2	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2
接着力 (kgf/cm)	3.0	3.2	3.0	5.0	2.5	3.5
吸水力 (wt%)	140	140	140	100	160	143
T _g (°C)	225	235	235	210	240	225
耐熱性 (°C)	12日	12日	12日	8日	5日	5日
樹脂保存安定性	15	15	5	15	15	25
樹脂割れ角度(度)	B r = 約23wt%	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下	1wt%以下
ADP含有率 (wt%)	x	x	x	x	x	x
回路パターンの検査容易性	x	x	x	x	x	x

【0040】なお、比較例6では非架橋ゴムを配合しているので、架橋ゴム配合品（実施例1）に比べ、熱時（100℃）の硬度が30%低いものであった。

【0041】

【発明の効果】本発明の様に、エポキシ樹脂と、特殊なリン含有化合物（A）と、微細架橋ゴムとを用いることにより、Bステージ状態及び硬化物において柔軟性を有し、かつハロゲン化合物を含有することなく難燃性を有し、しかも耐熱性に優れた樹脂、又はその樹脂付き金属

箔、これを用いた積層板、多層板を得ることができる。

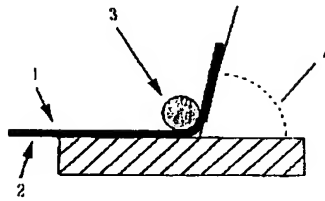
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例における樹脂付き銅箔の樹脂割れ角度の評価方法を説明するための図である。

【符号の説明】

- 1 樹脂付き銅箔（銅箔面側）
- 2 樹脂付き銅箔（樹脂側）
- 3 φ=10mmの円柱棒
- 4 樹脂割れ角度

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 浅野 卓也
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

(72)発明者 小笠原 健二
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

(72)発明者 古森 清孝
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

(72)発明者 吉岡 慎悟
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

(72)発明者 八田 行大
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

(72)発明者 伊藤 克彦
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AB17B AB33B AH02A AH03A
AH03H AH10A AK23A AK27A
AK27J AK29A AK29J AK53A
AL01A AL05A AN00A AN00H
AT00C BA02 BA03 BA07
BA10B BA10C CA02A CA23A
GB43 JB20A JB20H JJ03
JJ07 JK13 JN13A YY00A
YY00H
4J002 AC002 BE063 CD001 CD041
CD051 CD061 ET007 EW136
FD147 GQ00 GQ01
4J036 AC02 AD07 AD08 AF06 AF15
DC31 FA04 FB01 FB05 JA08